

RESULT LIST

1 result found in the Worldwide database for:

JP6228552 (priority or application number or publication number)

(Results are sorted by date of upload in database)

1 ORGANIC ELECTROLUMINESCENT ELEMENT

Inventor: ENOKIDA TOSHIO

Applicant: TOYO INK MFG CO

EC: **JP6228552**

IPC: **C09K11/06; H05B33/14; C09K11/06 (+3)**

Publication info: **JP6228552 - 1994-08-16**

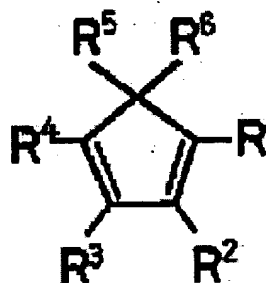
Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

THIS PAGE BLANK (USPTO)

ORGANIC ELECTROLUMINESCENT ELEMENT**Patent number:** JP6228552**Publication date:** 1994-08-16**Inventor:** ENOKIDA TOSHIO**Applicant:** TOYO INK MFG CO**Classification:****- international:** C09K11/06; H05B33/14; C09K11/06; H05B33/14;
(IPC1-7): C09K11/06; H05B33/14**- european:****Application number:** JP19930017442 19930204**Priority number(s):** JP19930017442 19930204[Report a data error here](#)**Abstract of JP6228552**

PURPOSE: To provide an element which has high luminance and luminescent efficiency, hardly undergoes degradation in luminescence, and is highly reliable.

CONSTITUTION: At least one org. compd. of the formula (wherein R<1> to R<6> are each H, halogen, cyano, nitro, amino, ester, hydroxyl, alkoxy, mercapto, aryloxy, siloxy, acyl, cycloalkyl, carbamoyl, carboxyl, sulfone, an aliph. or arom. hydrocarbon group, heterocyclic, etc.) is used for producing the EL element which at least has a phosphor between a pair of electrodes.



Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

THIS PAGE BLANK (USPTO)

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平6-228552

(43) 公開日 平成6年(1994)8月16日

(51) Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 9 K 11/06		Z 9159-4H		
H 0 5 B 33/14				

審査請求 未請求 請求項の数1 OL (全7頁)

(21) 出願番号 特願平5-17442

(22) 出願日 平成5年(1993)2月4日

(71) 出願人 000222118

東洋インキ製造株式会社

東京都中央区京橋2丁目3番13号

(72) 発明者 榎田 年男

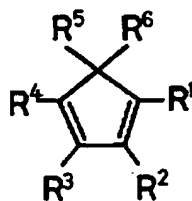
東京都中央区京橋二丁目3番13号東洋インキ製造株式会社内

(54) 【発明の名称】 有機エレクトロルミネッセンス素子

(57) 【要約】 (修正有)

【目的】 高輝度・高発光効率であり、発光劣化が少なく信頼性の高いエレクトロルミネッセンス素子を提供する。

* 【構成】 一対の電極間に、少なくとも蛍光体を有するエレクトロルミネッセンス素子において、下記一般式で示される有機化合物の少なくとも一種を用いる有機エレクトロルミネッセンス素子。



(式中、R¹ ないし R⁶ は、水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、アミノ基、エステル基、水酸基、アルコキシ基、メルカプト基、アリールオキシ基、シロ

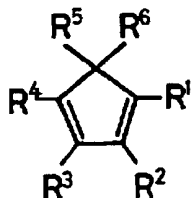
キシ基、アシル基、シクロアルキル基、カルバモイル基、カルボン酸基、スルホン酸基、脂肪族炭化水素基、芳香族炭化水素基、複素環基等である。)

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 一对の電極間に、少なくとも蛍光体を含有してなる層を有するエレクトロルミネッセンス素子において、一般式[1]で示される化合物の少なくとも一種を用いることを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子。一般式[1]

【化1】



(式中、R¹ないしR⁶は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、アミノ基、エステル基、モノまたはジ置換アミノ基、水酸基、アルコキシ基、メルカプト基、アリールオキシ基、シロキシ基、アシル基、シクロアルキル基、カルバモイル基、カルボン酸基、スルホン酸基、置換もしくは未置換の脂肪族炭化水素基、置換もしくは未置換の芳香族炭化水素基、置換もしくは未置換の芳香族複素環基、置換もしくは未置換の複素環基であり、2つの置換基間で芳香族環もしくは複素環を形成しても良い。ただし、R¹ないしR⁶のうち少なくとも1つは、置換もしくは未置換の芳香族複素環基、置換もしくは未置換の複素環、または置換もしくは未置換の複素原子を含む芳香族環である。)

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は平面光源や表示に使用される有機エレクトロルミネッセンス (EL) 素子に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 有機物質を使用したEL素子は、固体発光型の安価な大面積フルカラー表示素子としての用途が有望視され、多くの開発が行われている。一般にELは、発光層および該層をはさんだ一对の対向電極から構成されている。発光は、両電極間に電界が印加されると、陰極側から電子が注入され、陽極側から正孔が注入される。さらに、この電子が発光層において正孔と再結合し、エネルギー準位が伝導帯から価電子帯に戻る際にエネルギーを光として放出する現象である。従来の有機EL素子は、無機EL素子に比べて駆動電圧が高く、発光輝度や発光効率も低かった。また、特性劣化も著しく実用化には至っていなかった。近年、10V以下の低電圧で発光する高い蛍光量子効率を持った有機化合物を含有した薄膜を積層した有機EL素子が報告され、関心を集めている (アプライド・フィジクス・レターズ、51巻、913ページ、1987年参照)。

【0003】 この方法では、金属キレート錯体を蛍光体層、アミン系化合物を正孔注入層に使用して、高輝度の

2

緑色発光を得ており、6~7Vの直流電圧で輝度は数100cd/m²、最大発光効率は1.5lm/Wを達成して、実用領域に近い性能を持っている。しかしながら、現在までの有機EL素子は、構成の改善により発光強度は改良されているが、未だ十分な発光輝度は有していない。また、繰り返し使用時の安定性に劣るという大きな問題を持っている。従って、より大きな発光輝度を持ち、繰り返し使用時の安定性の優れた有機EL素子の開発が望まれているのが現状である。

10 【0004】

【発明が解決しようとする課題】 本発明の目的は、発光強度が大きく、繰り返し使用時の安定性の優れた有機EL素子の提供にある。

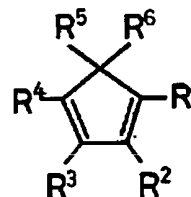
【0005】

【課題を解決するための手段】 本発明者らが鋭意検討した結果、一般式[1]で表せられる有機化合物を使用した有機EL素子が、発光強度が大きく、繰り返し使用時の安定性も優れていることを見だし、本発明に至った。即ち、本発明は、一对の電極間に、少なくとも蛍光体を含有してなる層を有するエレクトロルミネッセンス素子において、一般式[1]で示される有機化合物の少なくとも一種を用いた有機エレクトロルミネッセンス素子である。

【0006】 一般式[1]

【0007】

【化2】



【0008】 (式中、R¹ないしR⁶は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、アミノ基、エステル基、モノまたはジ置換アミノ基、水酸基、アルコキシ基、メルカプト基、アリールオキシ基、シロキシ基、アシル基、シクロアルキル基、カルバモイル基、カルボン酸基、スルホン酸基、置換もしくは未置換の脂肪族炭化水素基、置換もしくは未置換の芳香族炭化水素基、置換もしくは未置換の芳香族複素環基、置換もしくは未置換の複素環基であり、2つの置換基間で芳香族環もしくは複素環を形成しても良い。ただし、R¹ないしR⁶のうち少なくとも1つは、置換もしくは未置換の芳香族複素環基、置換もしくは未置換の複素環、または置換もしくは未置換の複素原子を含む芳香族環である。)

【0009】 本発明における置換原子または置換基は、水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、カルボキシ基、スルホン基、またはメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、sec-ブチル基、tert-ブ

3

チル基、ベンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ステアリル基、トリクロメチル基、アミノメチル基、アセトオキシメチル基、アセトオキシエチル基、アセトオキシプロピル基、アセトオキシブチル基、ヒドロキシメチル基、ヒドロキシエチル基、ヒドロキシプロピル基、ヒドロキシブチル基等の置換もしくは未置換の非環式炭化水素基、シクロプロピル基、シクロヘキシル基、1, 3-シクロヘキサジエニル基、2-シクロペンテン-1-イル基、2, 4-シクロペンタジエン-1-イル基、フェニル基、ピフェニレニル基、トリフェニレニル基、テトラフェニレニル基、2-メチルフェニル基、3-ニトロフェニル基、4-メチルチオフェニル基、3, 5-ジシアノフェニル基、o-, m-およびp-トリル基、キシリル基、o-, m-およびp-クメニル基、メシチル基等の置換もしくは未置換の単環式炭化水素基、ペンタレニル基、インデニル基、ナフチル基、アズレニル基、ヘプタレニル基、アセナフチレニル基、フェナレニル基、フルオレニル基、アントリル基、アントラキノニル基、3-メチルアントリル基、フェナントリル基、トリフェニレニル基、ピレニル基、クリセニル基、2-エチル-1-クリセニル基、ピセニル基、ベリレニル基、6-クロロベリレニル基、ペンタフェニル基、ペンタセニル基、テトラフェニレニル基、ヘキサフェニル基、ヘキサセニル基、ルピセニル基、コロネニル基、トリナフチレニル基、ヘプタフェニル基、ヘプタセニル基、ピラントレニル基、オバレニル基等の置換もしくは未置換の縮合多環式炭化水素、チエニル基、フリル基、ピロリル基、イミダゾリル基、ピラゾリル基、ピリジル基、ピラジニル基、ピリミジニル基、ピリダジニル基、インドリル基、キノリル基、イソキノリル基、フタラジニル基、キノキサリニル基、キナゾリニル基、カルバゾリル基、アクリジニル基、フェナジニル基、フルフリル基、イソチアゾリル基、イソキサゾリル基、フラザニル基、フェノキサジニル基、ベンゾチアゾリル基、ベンゾオキサゾリル基、ベンズイミダゾリル基、2-メチルピリジル基、3-シアノピリジル基等の置換もしくは未置換の複素環基、水酸基、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基、sec-ブ

4

キシ基、tert-ブトキシ基、ベンチルオキシ基、ヘキシルオキシ基、ステアリルオキシ基、フェノキシ基、メチルチオ基、エチルチオ基、プロピルチオ基、ブチルチオ基、sec-ブチルチオ基、tert-ブチルチオ基、ベンチルチオ基、ヘキシルチオ基、ヘプチルチオ基、オクチルチオ基、フェニルチオ基、アミノ基、メチルアミノ基、ジメチルアミノ基、エチルアミノ基、ジエチルアミノ基、ジプロピルアミノ基、ジブチルアミノ基、ジフェニルアミノ基、ビス(アセトオキシメチル)アミノ基、ビス(アセトオキシエチル)アミノ基、ビス(アセトオキシプロピル)アミノ基、ビス(アセトオキシブチル)アミノ基、ジベンジルアミノ基、メチルスルファモイル基、ジメチルスルファモイル基、エチルスルファモイル基、ジエチルスルファモイル基、プロピルスルファモイル基、ブチルスルファモイル基、フェニルスルファモイル基、ジフェニルスルファモイル基、メチルカルバモイル基、ジメチルカルバモイル基、エチルカルバモイル基、ジエチルカルバモイル基、プロピルカルバモイル基、ブチルカルバモイル基、フェニルカルバモイル基、メチルカルボニルアミノ基、エチルカルボニルアミノ基、プロピルカルボニルアミノ基、ブチルカルボニルアミノ基、フェニルカルボニルアミノ基、メトキシカルボニルアミノ基、エトキシカルボニルアミノ基、プロポキシカルボニルアミノ基、ブトキシカルボニルアミノ基、フェノキシカルボニル基、2-(2-エトキシエトキシ)エトキシ基、2-(2-エトキシエトキシ)エチルチオ基、2-[2-(2-メトキシエトキシ)エトキシ]エチルチオ基等であるが、これらの置換基に限定されるものではない。























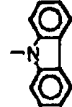













【0010】又、置換基間で形成される芳香族環または複素環としては、窒素原子、酸素原子、イオウ原子等を介して炭素原子が結合してもよい5員環又は6員環がある。以下に、本発明で使用する一般式[1]の化合物の代表例を、第1表に具体的に例示するが、本発明は以下の代表例に限定されるものではない。

【0011】

【表1】

5

6

化合物	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	R ⁶
a					H	
b						H
c						
d		H				H
e			CH ₃	H		H
f						H
g		Cl	H			COCH ₃
h					H	

化合物	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	R ⁶
i					H	
j	H		H			H
k				CN		COOH
l					H	
m			NH ₂			H
n						
o	OH				H	
p						H

【0012】本発明に用いる一般式〔1〕の化合物の置換基の種類および位置は特に限定されるものではないが、R¹ないしR⁶の置換基のうち少なくとも1つは、置換もしくは未置換の芳香族複素環基、置換もしくは未置換の複素環、置換もしくは未置換の複素原子を含む芳香族環であるので、より輝度の高い発光を得ることができた。

【0013】図1～3に、本発明で使用される有機EL素子の模式図を示した。図中、一般的に電極Aである2は陽極であり、電極Bである6は陰極である。一般式〔1〕の化合物は、強い発光と大きなキャリア輸送能力を合わせもっているもので、正孔注入層3、蛍光体層4、電子注入層5のいずれの層に使用しても有効である。図1の蛍光体層4には、必要があれば、発光物質の他に発光補助剤、キャリア輸送を行う正孔輸送材料や電子輸送材料を使用することもできる。

【0014】図2の構造は、蛍光体層4と正孔注入層3を分離している。この構造により、正孔注入層3から蛍光体層4への正孔注入効率が向上して、発光輝度や発光

効率を増加させることができる。図3の構造は、正孔注入層3に加えて電子注入層5を有し、蛍光体層4での正孔と電子の再結合の効率を向上させている。このように、有機EL素子を多層構造にすることにより、クエンチングによる輝度や寿命の低下を防ぐことができる。

【0015】有機EL素子の陽極に使用される導電性物質としては、4 eVより大きな仕事関数を持つものが好適であり、炭素、アルミニウム、バナジウム、鉄、コバルト、ニッケル、タングステン、銀、金等およびそれらの合金、および酸化スズ、酸化インジウム等の酸化金属が用いられる。陰極に使用される導電性物質としては、4 eVより小さな仕事関数を持つものが好適であり、マグネシウム、カルシウム、チタニウム、イットリウム、リチウム、ルテニウム、マンガン等およびそれらの合金が用いられるが、これらに限定されるものではない。

【0016】有機EL素子では、効率良く発光させるために、少なくとも2で示される電極Aまたは6で示される電極Bを透明にすることが望ましい。また、基板1も透明であることが望ましい。透明電極は、上記した導電

性物質を使用して、蒸着やスパッタリング等の方法で所定の透光性が確保するように設定する。基板1は、機械的、熱的強度を有し、透明なものであれば限定されるものではないが、例示すると、ガラス基板、ITO基板、NESEA基板、ポリエチレン板、ポリエーテルサルホン板、ポリプロピレン板等の透明樹脂があげられる。

【0017】本発明に係わる有機EL素子の各層の形成は、真空蒸着、スパッタリング等の乾式成膜法やスピンコーティング、ディッピング等の湿式成膜法のいずれの方法を適用することができる。膜厚は特に限定されるものではないが、各層は適切な膜厚に設定する必要がある。膜厚が厚すぎると、一定の光出力を得るために大きな印加電圧が必要になり効率が悪くなる。膜厚が薄すぎるとピンホール等が発生して、電界を印加しても十分な発光輝度が得られない。湿式成膜法の場合、各層を形成する材料を、クロロフォルム、テトラヒドロフラン、ジオキサン等の適切な溶媒に溶解または分散させた液を使用するが、その溶媒はいずれのものであっても良い。また、成膜性向上、膜のピンホール防止等のため適切な樹脂や添加剤を使用しても良い。図1に示される有機EL素子においては、発光物質として一般式[1]の化合物を使用することにより高発光特性を達成できる。またこの化合物は、同一層内に発光物質の補助剤を使用することにより、より高効率の発光輝度を得ることができる。本有機EL素子は、必要があれば、一般式[1]の化合物に加えて、公知の発光物質、発光補助剤、正孔輸送物質、電子輸送物質を使用することもできる。

【0018】このような公知の発光物質または発光物質の補助剤としては、アントラセン、ナフタレン、フェナントレン、ピレン、テトラセン、コロネン、クリセン、フルオレセイン、ペリレン、フタロペリレン、ナフタロペリレン、ペリノン、フタロペリノン、ナフタロペリノン、ジフェニルプタジエン、テトラフェニルプタジエン、クマリン、オキサジアゾール、アルダジン、ビスベンゾキサゾリン、ビススチリル、ピラジン、CPD、オキシシン、アミノキノリン、イミン、ジフェニルエチレン、ビニルアントラセン、ジアミノカルバゾール、ピラン、チオピラン、ポリメチン、メロシアン、イミダゾールキレート化オキシノイド化合物等およびそれらの誘導体があるが、これらに限定されるものではない。

【0019】正孔輸送物質としては、電子供与性物質であるオキサジアゾール、トリアゾール、イミダゾロン、イミダゾールチオン、ピラゾリン、テトラヒドロイミダゾール、オキサゾール、ヒドラゾン、アシルヒドラゾン、スチルベン、プタジエン、ベンジジン型トリフェニルアミン、スチリルアミン型トリフェニルアミン、ジアミン型トリフェニルアミン等と、それらの誘導体、およびポリビニルカルバゾール、ポリシラン、導電性高分子等の高分子材料等があるが、これらに限定されるものではない。電子輸送物質としては、電子受容性の適切な物

質が用いられる。例えば、アントラキノジメタン、ジフェニルキノン、オキサジアゾール、ペリレンテトラカルボン酸等があるが、これらに限定されるものではない。

【0020】また、正孔輸送物質に電子受容物質を、電子輸送物質に電子供与性物質を添加することにより増感させることもできる。図2および3に示される有機EL素子において、一般式[1]の化合物は、いずれの層に使用することができ、発光物質、発光補助剤、正孔輸送物質および電子輸送物質の少なくとも1種が同一層に含有されてもよい。以上のように、本発明では有機EL素子に一般式[1]の化合物を用いたため、発光効率と発光輝度を高くできた。また、この素子は熱や電流に対して非常に安定であり、従来まで大きな問題であった劣化も大幅に低下させることができた。本発明の有機EL素子は、各種の表示素子として使用することができる。

【実施例】以下、本発明を実施例に基づきさらに詳細に説明する。

【0021】実施例1

洗浄したITO電極付きガラス板上に、化合物(e)をクロロフォルムに溶解させ、スピンコーティング法により蛍光体層を形成して、膜厚0.05μmの蛍光体層を得た。その上に、マグネシウムと銀を10:1で混合した合金で膜厚0.2μmの電極を形成して図1に示す有機EL素子を得た。この素子は、直流電圧5Vで約310cd/m²の発光が得られた。

【0022】実施例2

化合物(a)を使用して、真空蒸着法により蛍光体層を形成させること以外は、実施例1と同様の方法で有機EL素子を作製した。この素子は、直流電圧5Vで約290cd/m²の発光が得られた。

【0023】実施例3

洗浄したITO電極付きガラス板上に、N, N'-ジフェニル-N, N'-(3-メチルフェニル)-1, 1'-ビフェニル-4, 4'-ジアミンを真空蒸着して、膜厚0.03μmの正孔注入層を得た。次いで化合物(g)を真空蒸着法により膜厚0.02μmの蛍光体層を得た。その上に、マグネシウムと銀を10:1で混合した合金で膜厚0.2μmの電極を形成して図2に示す有機EL素子を得た。この素子は、直流電圧5Vで約340cd/m²の発光が得られた。

【0024】実施例4

洗浄したITO電極付きガラス板上に、N, N'-ジフェニル-N, N'-(3-メチルフェニル)-1, 1'-ビフェニル-4, 4'-ジアミンを真空蒸着して、膜厚0.03μmの正孔注入層を得た。次いで化合物(j)をクロロフォルムに溶解させ、スピンコーティングにより膜厚0.02μmの蛍光体層を得た。さらに、ペリレンを真空蒸着して、膜厚0.03μmの電子注入層を得た。その上に、マグネシウムと銀を10:1で混合した合金で膜厚0.2μmの電極を形成して図3に示す有機

EL素子を得た。この素子は、直流電圧5Vで約380 cd/m²の発光が得られた。

【0025】本実施例で示された全ての有機EL素子について、1mA/cm²で連続発光させたところ、1000時間以上安定な発光を観測することができた。本発明の有機EL素子は発光効率、発光輝度の向上と長寿命化を達成するものであり、併せて使用される発光物質、発光補助物質、正孔輸送物質、電子輸送物質、増感剤、樹脂、電極材料等および素子作製方法を限定するものではない。

【0026】

【発明の効果】本発明により、従来に比べて高発光効率、高輝度であり、長寿命の有機EL素子を得ることができた。

【0027】

【図面の簡単な説明】

【図1】実施例1、2で使用した有機EL素子の概略構造を表す断面図である。

【図2】実施例3で使用した有機EL素子の概略構造を表す断面図である。

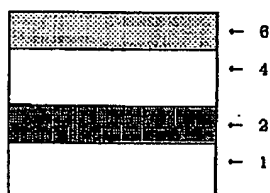
【図3】実施例4で使用した有機EL素子の概略構造を表す断面図である。

【符号の説明】

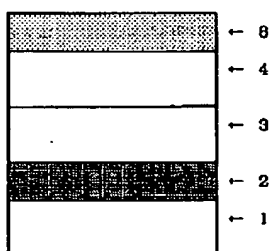
1. 基板
2. 電極A
3. 正孔注入層
4. 蛍光体層
5. 電子注入層
6. 電極B

10

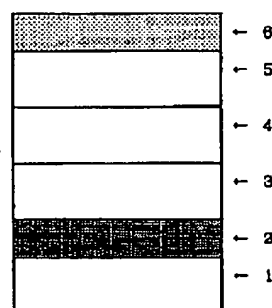
【図1】



【図2】



【図3】



THIS PAGE BLANK (USPTO)